



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 10/00, 4/24, 4/69	A1	 (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/19115 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Mai 1997 (29.05.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP (22) Internationales Anmeldedatum: 18. Novem		Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(30) Prioritätsdaten: 195 43 294.0 21. November 1995 (21.11.9) (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): B	ASF A	Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. E
TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludv (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ROHDE, V [DE/DE]; Fritz-Ober-Strasse 21, D-67346 Speyer	Wolfga	
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLS D-67056 Ludwigshafen (DE).	SCHAF	Γ;
	20011	UC COMPOUNDS AND POSSESSING SHOPT INDUCTION TIMES

(54) Title: PHILLIPS CATALYSTS REDUCED WITH ORGANIC COMPOUNDS AND POSSESSING SHORT INDUCTION TIMES

(54) Bezeichnung: MIT ORGANISCHEN VERBINDUNGEN REDUZIERTE PHILLIPS-KATALYSATOREN MIT KURZER INDUK-TIONSZEIT

(57) Abstract

The invention relates to catalyst systems suitable for the polymerisation of ethylene and alk-1-enes and containing as active components the following: A) a chromium-containing component obtainable by reduction of an oxidised Phillips catalyst with organic compounds selected from the group comprising the linear C₄-C₁₀ or cyclic C₃-C₁₀ alkenes with at least one internal C-C double bond, 1,3 butadiene, C2-C10 alkines and C1-C10 aldehydes; and optionally B) an organo-metal compound of an element from the first, second, third or fourth main groups or second subsidiary group of the periodic table.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Katalysatorsysteme, welche für die Polymerisation von Ethylen und Alk-1-enen geeignet sind, enthaltend als aktive Bestandteile A) eine chromhaltige Komponente, erhältlich durch die Reduktion eines oxidierten Phillips-Katalysators mit organischen Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der linearen C₄- bis C₁₀- oder cyclischen C₃- bis C₁₀-Alkene mit mindestens einer internen C₂-C-Doppelbindung, des 1,3-Butadiens, der C₂- bis C₁₀-Alkine und der C₁- bis C₁₀-Aldehyde, und gegebenenfalls B) eine Organometallverbindung der ersten, zweiten, dritten oder vierten Hauptgruppe oder der zweiten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
ΑU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungam	NZ	Neusceland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumanien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korca	SG	Singapur
CC	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		



Mit organischen Verbindungen reduzierte Phillips-Katalysatoren mit kurzer Induktionszeit

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Katalysatorsysteme, welche für die Polymerisation von Ethylen und Alk-1-enen geeignet sind, enthaltend als aktive Bestandteile

10

15

A) eine chromhaltige Komponente, erhältlich durch die Reduktion eines Phillips-Katalysators mit organischen Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der linearen C_4 - bis C_{10} - oder cyclischen C_3 -bis C_{10} -Alkene mit mindestens einer internen C=C-Doppelbindung, des 1,3-Butadiens, der C_2 - bis C_{10} -Alkine und der C_1 - bis C_{10} -Aldehyde,

und gegebenenfalls

20 B) eine Organometallverbindung der ersten, zweiten, dritten oder vierten Hauptgruppe oder der zweiten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur

25 Herstellung der eingangs definierten Katalysatorsysteme durch
Beladung eines porösen anorganischen Feststoffs mit einer Chromverbindung, Oxidation des so erhältlichen Feststoffs und Behandlung des oxidierten Feststoffs mit einem Reduktionsmittel, ein
Verfahren zur Herstellung von Poly(alk-1-enen) durch Polymeri-

- 30 sation von Alk-1-enen in Gegenwart eines reduzierten Phillips-Katalysatorsystems, sowie die Poly(alk-1-ene), erhältlich durch Polymerisation von Alk-1-enen in Gegenwart des eingangs definierten Katalysatorsystems.
- 35 Olefinpolymerisations-Katalysatoren auf der Basis von auf porösen Feststoffen fixierten, oxidierten Chromverbindungen, sogenannte Phillips-Katalysatoren, sind bekannt und werden vor allem für die Polymerisation von Ethylen oder die Copolymerisation von Ethylen mit Alk-1-enen eingesetzt. Die Polymerisate sind wichtige
- 40 Ausgangsstoffe zur Herstellung von Folien und Formkörpern aller Art.

Oxidativ erhaltene, körnige Phillips-Katalysatoren sind im allgemeinen innerhalb einer bestimmten Zeitspanne, meist einige Minu-

45 ten, nicht polymerisationsaktiv, auch wenn sie bereits mit dem Monomeren im Kontakt sind. Erst nach einer sogenannten Induk-

WO 97/19115 PCT/EP96/05070

tionsperiode beginnt die Polymerisation und die Katalysatorkörner können sich mit einer schützenden Polymerhülle umgeben.

Innerhalb der Induktionsperiode werden aber schon sehr viele 5 ungeschützte Katalysatorkörner durch die, im Polymerisationsreaktor herrschenden, Scherkräfte zerrieben. Dieser Katalysatorabrieb führt zu unerwünschtem Polymerfeinstaub im Polymerisat.

Insbesondere bei Gasphasenwirbelschichtreaktoren beobachtet man 10 darüber hinaus, daß der zerriebene Katalysator aus dem Wirbelbett in das Kreisgassystem hineingetragen wird und erst dort anfängt zu polymerisieren, was wiederum zu unerwünschten Polymerablagerungen in Kühlern etc. führt.

15 Die Induktionsperiode kann verkürzt werden, so daß sich das Katalysatorkorn schneller mit einer Polymerschutzhülle überziehen kann, wenn man die oxidativ erhaltenen Katalysatoren mit Kohlenmonoxid (Inorg. Nucl. Chem. Lett. (1968), 4, 393) oder mit Wasserstoff (J. Polym. Sci., Part Al, (1970), 8, 2637) reduziert.

Nachteilig an beiden Methoden ist aber, daß die Reduktionsmittel im großen Überschuß eingesetzt werden müssen und ihre Reaktionsprodukte, Kohlendioxid und Wasser, Katalysatorgifte sind. Weiterhin führt die hohe Toxizität von Kohlenmonoxid und die große

25 Explosivität von Wasserstoff bei der großtechnischen Polymerisation zu erheblichem Sicherheitsaufwand.

20

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, die oben genannten Nachteile zu überwinden und vor allem Katalysator30 systeme für die Alk-1-enpolymerisation zur Verfügung zu stellen, welche eine kurze Induktionsperiode haben und sich wenig aufwendig herstellen lassen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Katalysatorsysteme, ein 35 Verfahren zur Herstellung dieser Katalysatorsysteme, ein Verfahren zur Herstellung von Poly(alk-1-enen) unter Verwendung der definierten Katalysatorsysteme, sowie die Poly(alk-1-ene) gefunden.

- 40 Die Vorstufe der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme ist in der Regel ein üblicher, oxidativ hergestellter Phillips-Katalysator, wie er beispielsweise in DE-A 25 40 279 oder EP-A 0 429 937 beschrieben ist.
- 45 Vereinfachend dargestellt wird er im allgemeinen durch Tränken einer Trägersubstanz mit einer chromhaltigen Lösung, wie Chrom(III)nitrat in Wasser oder Methanol, Chrom(III)acetat in



Wasser oder Methanol oder Chrom(VI)oxid in Wasser, Verdampfen des Lösungsmittels und Erhitzen des Feststoffs unter oxidierenden Bedingungen, beispielsweise in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre, auf 400 bis 1000°C erhalten. Diese Oxidation kann in Gegenwart 5 geeigneter Fluorierungsmittel, beispielsweise Ammoniumhexafluorsilikat, erfolgen.

Das Trägermaterial ist üblicherweise ein poröser anorganischer Feststoff der noch Hydroxygruppen enthalten kann. Beispiele für 10 diese Feststoffe, die im übrigen dem Fachmann bekannt sind, sind Aluminiumoxid, Siliziumdioxid (Silicagel), Titandioxid oder deren Mischoxide, oder Aluminiumphosphat. Weitere geeignete Trägermaterialien können durch Modifizierung der Porenoberfläche mit Verbindungen der Elemente Bor (BE-A-861,275), Aluminium 15 (DE-A 36 35 710), Silizium (EP-A 0 166 157), Phosphor (DE-A 36 35 710) oder Titan (US 4 284 527) erhalten werden. Das

Trägermaterial kann unter oxidierenden oder nicht-oxidierenden Bedingungen bei Temperaturen von 200 bis 1000°C, gegebenenfalls in Gegenwart von Fluorierungsmitteln, wie Ammoniumhexafluorsilikat,

20 behandelt werden.

Die für die Reduktion der oxidativ hergestellten Phillips-Katalysators geeigneten organischen Verbindungen sind lineare C4- bis C10- oder cyclische C3- bis C10 -Alkene mit mindestens 25 einer internen C=C-Doppelbindung, 1,3-Butadien, C_2 - bis C_{10} -Alkine oder C_1 - bis C_{10} -Aldehyde.

Als interne C=C-Doppelbindungen werden solche bezeichnet, welche vicinal mit Kohlenstoffatomen substituiert sind.

30

Die jeweilige, für die Stoffgruppe charakteristische funktionelle Gruppe kann in einem Molekül auch mehrfach enthalten sein; dies gilt zum Beispiel für Diene und Polyene. Weiterhin sind auch Verbindungen geeignet, welche verschiedene funktionelle Gruppen 35 haben, beispielsweise olefinisch oder acetylenisch ungesättigte Aldehyde oder olefinisch substituierte Alkine.

Des weiteren sind auch Stoffmischungen der jeweiligen Reinsubstanzen geeignet zum Beispiel Alkin/Alken, Alken/Aldehyd, Alkin/ 40 Aldehyd.

Ethylen und C3- bis C10-Alk-1-ene sind keine geeigneten Reduktionsmittel im Sinne der Erfindung.

WO 97/19115 PCT/EP96/05070

Gut geeignete Alkene sind lineare oder auch verzweigte,
C4- bis C10 -Alkene mit mindestens einer internen C=C-Doppelbindung, wie E- oder Z-2-Buten, E- oder Z-2-Penten, E- oder
Z-2-Hexen, E- oder Z-3-Hexen, 2,3-Dimethyl-2-Buten oder auch
5 aromatisch substituierte Alkene wie E- oder-Z-Stilben. Weiterhin
eignen sich cyclische oder multicyclische Alkene mit 3 bis 10
Kohlenstoffatomen wie Cyclopropen, Cyclobuten, Cyclopenten,
Cyclohexen, Norbornen sowie Diene, beispielsweise 2,4-Hexadien
(jeweils die E- und Z-Isomere), 1,4-Cyclooctadien (jeweils die
10 E- und Z-Isomere), Norbornadien, 1,3-Cyclopentadien,
4,7-Methylen-4,7,8,9-tetrahydroinden (Dicyclopentadien), Cyclododeca-1,5,9-trien (jeweils E-und Z-Isomere).

Vorzugsweise verwendet man 2,3-Dimethyl-2-Buten, Cyclohexen oder 15 Norbornen als interne Alkene.

Gut geeignete Alkine sind solche mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und terminalen oder internen Dreifachbindungen oder beides, wie Ethin, Propin, 1-Butin, 2-Butin, 1-Hexin, 2-Hexin, 3-Hexin; Vorzugsweise verwendet man Monoalkine wie Propin, 1-Butin, 1-Hexin, 2-Hexin, 3-Hexin insbesondere 1-Hexin.

Auch die sonst als Katalysatorgifte fungierenden Aldehyde sind als Reduktionsmittel gut geeignet, wie C₁- bis C₁₀-Aldehyde

25 beispielsweise Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Pentanal, Hexanal, Benzaldehyd, Pivaldehyd. Vorzugsweise verwendet man Formaldehyd.

Das molare Verhältnis Reduktionsmittel:Chrom des zu reduzierenden 30 Phillips-Katalysators liegt üblicherweise im Bereich von 0,05:1 bis 500:1, vorzugsweise 0,1:1 bis 50:1, insbesondere 0,5:1 bis 5,0:1.

Die Reduktionsmittel können auch in beliebiger Mischung einge-35 setzt werden, wobei das Mischungsverhältnis im allgemeinen nicht kritisch ist.

Die Reduktion des Phillips-Katalysators kann in Suspension oder in der Gasphase durchgeführt werden.

Als Suspensionsmittel eignen sich C_4 - bis C_8 -Alkane wie Isobutan, Isopentan, n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan oder n-Octan.

Die Reduktionstemperatur in Suspension liegt im allgemeinen im 45 Bereich von 10 bis 200°C, vorzugsweise im Bereich von 10 bis 100°C.



Der Druck bei der Reduktion des Phillips-Katalysators in Suspension liegt üblicherweise im Bereich von 100 bis 5000 kPa, vorzugsweise im Bereich von 100 bis 2000 kPa.

5

- 5 Sehr gut geeignet für die Reduktion der Phillips-Katalysatoren ist das Gasphasenverfahren, insbesondere für die Herstellung von Katalysatoren, die trocken zur Polymerisation verwendet werden können.
- 10 Bei der Gasphasenreduktion wird im allgemeinen der zu reduzierende Phillips-Katalysator in einem Wirbelbettreaktor mit einem inerten Trägergasstrom, beispielsweise Stickstoff oder Argon, gewirbelt.
- 15 Der Trägergasstrom wird üblicherweise mit dem Reduktionsmittel beladen, wobei unter Normalbedingungen flüssige Reduktionsmittel vorzugsweise einen Dampfdruck unter Normalbedingungen von mindestens 0,1 kPa haben.
- 20 Die Reduktionstemperatur im Wirbelschichtverfahren liegt üblicherweise im Bereich von 10 bis 1000°C, vorzugsweise 10 bis 800°C, insbesondere 10 bis 600°C. In der Regel führt man die Gasphasenreduktion im Druckbereich von 0,1 bis 5000 kPa, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 1000 kPa und insbesondere im Bereich von 50 bis 200 kPa durch.

In bevorzugten Ausführungsformen können die Reduktionen in der Gasphase oder Suspension nicht nur bei einer festgelegten Temperatur sondern vorteilhaft innerhalb eines Temperatur-30 programms mit variabler Temperaturführung ausgeführt werden.

Hierzu bringt man den zu reduzierenden Phillips-Katalysator mit dem Reduktionsmittel bei niedriger Temperatur in Kontakt und erhöht die Temperatur z.B. linear mit Heizraten von

- 35 0,5°C bis 50°C/min vorzugsweise 1 bis 10°C/min. Temperaturstart-und Endwerte liegen üblicherweise im Bereich von 10 bis 1000°C, vorzugsweise im Bereich von 10 bis 800°C und insbesondere im Bereich von 10 bis 600°C.
- 40 Besonders günstige Temperaturen für die Gasphasenreduktion von Phillips-Katalysatoren mit den erfindungsgemäßen Reduktionsmitteln liegen im Bereich von 150 bis 300°C, insbesondere im Bereich von 200 bis 300°C.



6

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren eignen sich sehr gut für die Polymerisation und Oligomerisation von Alk-1-enen vorzugsweise C_2 - bis C_{10} -Alk-1-enen wie Ethylen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen oder 1-Decen.

5

Insbesondere kann Ethylen homopolymerisiert oder mit C3- bis C10-Alk-1-enen copolymerisiert werden, so zum Beispiel mit Propen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen oder 1-Decen oder Mischungen dieser Comonomeren, wobei das Mischungsverhältnis nicht kritisch 10 ist.

Der chemisch gebundene Comonomerengehalt der Ethylen/Alk-1-encopolymerisate, gemessen mit der Methode der ¹³C-NMR-Spektroskopie
(J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. (1989) C29

15 (2/3)), liegt üblicherweise im Bereich von 0,1 bis 2 mol-% vom
Alk-1-en abgeleiteten Einheiten.

Der Schmelzflußindex der Poly(alk-1-ene), gemessen nach DIN 53735, bei 190°C, 21,6 kg Auflagegewicht, beträgt im allgemeinen 20 0,1 bis 40 g/10 min., vorzugsweise 2 bis 25 g/10 min.

Die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem erhältlichen Polymerisate zeichnen sich gegenüber den mit üblichen Phillips-Katalysatoren oder mit Kohlenmonoxid-reduzierten Phillips-

25 Katalysatoren erhältlichen Polymerisaten durch erhöhte mittlere Molekulargewichte Mw aus. Sie liegen für die erfindungsgemäßen Polymerisate im allgemeinen im Bereich von 200 000 bis 5 000 000, gemessen mit der Methode der Gelpermeations-chromatographie (GPC) bei 135°C in 1,2,4-Trichlorbenzol (Poly-30 ethylenstandard).

Die Molekulargewichtsverteilung Mw/Mn der erfindungsgemäßen Polymerisate, gemessen mit der Methode der GPC wie oben beschrieben, liegt üblicherweise im Bereich von 7 bis 100.

35

Die Polymerisationen der Alk-1-ene können in den üblichen, für die Polymerisation von Olefinen bekannten Verfahren, wie Lösungsverfahren, Suspensionsverfahren, gerührte Gasphase oder Gasphasenwirbelschichtverfahren, kontinuierlich oder auch dis-

40 kontinuierlich durchgeführt werden. Als Lösungsmittel oder Suspensionsmittel können inerte Kohlenwasserstoffe, wie iso-Butan, oder aber die Monomeren selbst verwendet werden.



Der Druck beträgt im allgemeinen 100 bis 10000 kPa, vorzugsweise 1000 bis 6000 kPa und die Temperatur liegt im allgemeinen im Bereich von 10 bis 150°C, vorzugsweise im Bereich von 30 bis 125°C.

Besonders gut geeignete Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymeren sind das Suspensionsverfahren und das Gasphasenwirbelschichtverfahren.

- 10 Zur Steuerung der Molekulargewichte kann vorteilhaft Wasserstoff als Reglersubstanz bei der Polymerisation eingesetzt werden. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Polymerisation der Alk-1-ene mit den erfindungsgemäßen reduzierten Katalysatoren in Gegenwart von Organometallverbindungen der ersten, zweiten,
- 15 dritten oder vierten Hauptgruppe oder der zweiten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente durchzuführen. Gut geeignete derartige Verbindungen sind homoleptische C_1 bis C_{10} -Alkyle des Lithiums, Bors, Aluminiums oder Zinks wie n-Butyllithium, Triethylbor, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Trihexylalumi-
- 20 nium, Trioctylaluminium und Diethylzink. Ferner sind auch noch C₁- bis C₁₀-Dialkylaluminiumalkoxide wie Diethylaluminiumethoxid gut geeignet. Besonders bevorzugt ist n-Butyllithium als Organometallverbindung. Auch Mischungen der oben beschriebenen Organometallverbindungen sind im allgemeinen gut geeignet, wobei das 25 Mischungsverhältnis nicht kritisch ist.

Das molare Verhältnis Organometallverbindung:Chrom liegt üblicherweise im Bereich von 0,1:1 bis 50:1, vorzugsweise im Be-

reich von 1:1 bis 50:1

Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme zeichnen sich durch eine geringe Induktionsperiode bei der Alk-1-enpolymerisation aus. Es war nicht zu erwarten, daß die erfindungsgemäßen Reduktionsmittel, die sonst eher als Katalysatorgifte bekannt sind,

35 Katalysatorsysteme mit guten Eigenschaften liefern.

Die mit den erfindungsgemäßen Katalysatorsystemen erhältlichen Polymerisate von Alk-1-enen haben im allgemeinen hohe Molekulargewichte Mw. Sie lassen sich vorteilhaft zu Folien und Formkörper 40 weiterverarbeiten.

Beispiele

Die in den folgenden Beispielen beschriebenen Polymerisationen 45 wurden mit einem Phillips-Katalysator ausgeführt, welcher nach der in DE-A 25 40 279, insbesondere Beispiel, beschriebenen Vorschrift hergestellt wurde. Der Katalysator wurde bei 750°C in

WO 97/19115 PCT/EP96/05070

Luft aktiviert und danach mit den jeweiligen Reduktionsmitteln reduziert (siehe Tabellen).

Beispiel 1, 2 und Vergleichsbeispiel Vl

 $\label{thm:lower} \mbox{Homo-Polymerisation von 1-Hexen mit in Suspension vorreduzierten} \\ \mbox{Katalysatoren}$

Zur Polymerisation von 1-Hexen wurden jeweils 5 g Phillips-Kata10 lysator in 100 ml getrocknetem Heptan suspendiert. Nach dem
Aufheizen auf 90°C wurde das jeweilige Reduktionsmittel bezogen
auf den Chrom-Gehalt des Katalysators im Molverhältnis von 1:1
hinzugefügt und 1 h lang gerührt. Schließlich wurden jeweils 20
ml 1-Hexen in den Reaktor gegeben und die Polymerisation bei 90°C
15 durchgeführt. Die Polymerisation wurde nach 10 Minuten durch
Zugabe von Methanol abgebrochen. Der Katalysator wurde durch Filtrieren abgetrennt, das Filtrat im Vakuum eingeengt und die
Polymerausbeute durch Auswaage des Eindampfrückstandes bestimmt.
(Ergebnisse siehe Tabelle 1). V1 wurde mit einem Phillips-Kataly20 sator, der nicht vorreduziert wurde, durchgeführt.

Tabelle 1: Suspensionsreduktion und 1-Hexenpolymerisation

25	Beispiel	Reduktionsmittel (ml/mmol)	Umsatz (%) 1-Hexen zu Poly(1-Hexen) nach 10 Minuten
	1 .	Cyclohexen (0,10/1)	33,4
	2	Norbornen (0,09/1)	48,2
30	V1	-	30,4

Beispiele 3 bis 7

35 Polymerisation von 1-Hexen mit in der Gasphase vorreduzierten Phillips-Katalysatoren

Die Reduktion der Phillips-Katalysatoren erfolgte in einem Wirbelbettreaktor. Zunächst wurden 20 g des oxidiativ hergestell40 ten Katalysators im Argon-Strom gewirbelt. Sodann wurde das Reduktionsmittel bezogen auf den Chrom-Gehalt des Katalysators im Molverhältnis von 1:1 über einen zweiten Argon-Strom in den Hauptstrom zugemischt und 15 min. bei 23°C mit dem Katalysator gewirbelt. Anschließend wurden die Katalysatoren innerhalb von 45 10 Minuten auf die in Tabelle 2 angegebenen Temperaturen erhitzt.



Die Katalysatoren wurden bei diesen Temperaturen eine Stunde lang im Argon-Wirbelstrom belassen.

Die so erhältlichen Katalysatoren wurden dann analog Beispiel 1 5 zur Polymerisation von 1-Hexen eingesetzt (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2: Gasphasenreduktion und 1-Hexenpolymerisation

10	Beispiel	Reduktionsmittel (g, mmol)	Heiztemperatur	Umsatz (Gew%) 1-Hexen zu Poly(1-Hexen)
	3	Norbornen (0, 36/3,8)	200	62,3
	4	Cyclohexen(0,31/3,8)	200	70,5
15	5	2,3-Dimethyl-2-Buten (0,34/3,8)	200	51,9
	6	1-Hexin(0,31/3,8)	200	51,1
	7a)	Formaldehyd (0,44/14,7)	300	63,8

20 a) Chrom : Formaldehyd = 1:4

Die Beispiele 3 bis 7 zeigen, daß die in der Gasphase vorreduzierten Katalysatoren eine höhere Produktivität als der
nicht-vorreduzierte Katalysator aus dem Vergleichsbeispiel V1
25 besitzen. Aus den Beispielen 6 und 7 wird ersichtlich, daß auch
mit Alkinen oder Formaldehyd, die gemeinhin als Katalysatorgifte
gelten, aktive Katalysatoren erhalten werden können.

Der in der Tabelle angegebene Umsatz von 1-Hexen zu Poly(1-Hexen)
30 in Gew.-% korreliert mit der Katalysatorproduktivität (Umsatz pro
Zeiteinheit) und mit der Induktionsperiode der Katalysatoren.
Eine geringe Induktionsperiode bedeutet hohen Umsatz und vice
versa.

35 Beispiele 8 bis 11 und Vergleichsbeispiel V2

Polymerisation von Ethylen mit in der Gasphase reduzierten Phillips-Katalysatoren

40 Die Reduktion der Katalysatoren erfolgte nach dem in den Beispielen 4 und 7 beschriebenen Verfahren.

In einem 1 1 Stahlautoklav wurden 500 ml Isobutan und 20 ml (20 mmol) n-Butyllithium 1 M in Hexan vorgelegt, auf 90°C 45 aufgeheizt und Ethylen bis zu einem Gesamtenddruck von 4000 kPa



10

dosiert. Bei einigen Versuchen wurde Wasserstoff mit einem Anfangspartialdruck von 300 kPa dosiert.

Dann wurden 100 mg des reduzierten Phillips-Katalysators dosiert 5 und es wurde 90 Minuten lang polymerisiert. Nach Verminderung des Autoklavendrucks auf Umgebungsdruck wurde das Polymerisat isoliert.

Unter der in Tabelle 3 angegebenen Induktionszeit versteht man 10 die Zeitspanne von der Dosierung des Katalysators in den Polymerisationsautoklav bis zu dem Zeitpunkt an dem die ersten zwei Normliter Ethylen im Autoklav verbraucht waren.

Die Produktivität des Katalysators P/K bezieht sich auf die Menge 15 isoliertes Polymerisat/Menge reduziertem Phillips-Katalysator in g.

20

25

30

35

40



Tabelle 3: Gasphasenreduktion und Ethylenpolymerisation

Mn		-	32.503	25.463	ł	33.539
X X		ŧ	2250 821.255 32.503	804.134 25.463	ł	1201 384.299 33.539
P/K	(6/6)	2267	2250	1262	1603	1201
Induktionszeit	(min)	11	12	14	10	20
H2-Partialdruck	(kPa)	3,0		1	3,0	3,0
Beispiel Reduktionsmittel H2-Partialdruck Induktionszeit		Cyclohexen	Cyclohexen	Formaldehyd	Formaldehyd	00
Beispiel		8	6	10	11	V2





Die Beispiele zeigen, daß die Induktionsperioden bis zur ersten Ethylenaufnahme bei den erfindungsgemäß reduzierten Katalysatoren der Beispiele 8 bis 11 gegenüber dem Vergleichsbeispiel V2 ver-5 kürzt worden sind. Außerdem wird gezeigt, daß das Polyethylen aus den Versuchen der Beispiele 9 bis 10 höhere Molekulargewichte Mw als das Polyethylen aus dem Vergleichsbeispiel V2 besitzt.

10

20

30

35



Patentansprüche

- Katalysatorsysteme, welche für die Polymerisation von Ethylen
 und Alk-1-enen geeignet sind, enthaltend als aktive Bestandteile
 - A) eine chromhaltige Komponente, erhältlich durch die Reduktion eines Phillips-Katalysators mit organischen Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der linearen C₄- bis C₁₀- oder cyclischen C₃- bis C₁₀-Alkene mit mindestens einer internen C=C-Doppelbindung, des 1,3-Butadiens, der C₂- bis C₁₀-Alkine und der C₁- bis C₁₀-Aldehyde,

und gegebenenfalls

- B) eine Organometallverbindung der ersten, zweiten, dritten oder vierten Hauptgruppe oder der zweiten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente.
- Katalysatorsysteme nach Anspruch 1, wobei die organischen Verbindungen ausgewählt werden aus der Gruppe der linearen C₄- bis C₁₀- oder cyclischen C₃- bis C₁₀-Monoalkene mit interner C=C-Doppelbindung, C₂- bis C₁₀-Monoalkine und C₁- bis C₁₀-Monoaldehyde.
 - Verfahren zur Herstellung von Katalysatorsystemen gemäß Anspruch 1 oder 2 durch
 - a) Beladung eines porösen anorganischen Feststoffs mit einer Chromverbindung,
 - b) Oxidation des so erhältlichen Feststoffs und
 - Behandlung des oxidierten Feststoffs mit einem Reduktionsmittel,
- d) gegebenenfalls Zusatz einer Organometallverbindung der
 40 ersten, zweiten, dritten oder vierten Hauptgruppe oder der zweiten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente,

dadurch gekennzeichnet, daß man als Reduktionsmittel organische Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der linearen C₄- bis C₁₀- oder cyclischen C₃- bis C₁₀-Alkene mit mindestens einer internen C=C-Doppelbindung, des 1,3-Butan-



14

diens, der C_2 - bis C_{10} - Alkine und der C_1 - bis C_{10} -Aldehyde verwendet.

4. Verfahren zur Herstellung von Katalysatorsystemen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Reduktionsmittel organische Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der linearen C₄- bis C₁₀- oder cyclischen C₃- bis C₁₀-Monoalkene mit interner C=C-Doppelbindung, C₂- bis C₁₀-Monoalkine und C₁bis C₁₀-Monoaldehyde verwendet.

 Verfahren zur Herstellung von Poly(alk-1-enen) durch Polymerisation von Alk-1-enen in Gegenwart eines reduzierten Phillips-Katalysatorsystems, dadurch gekennzeichnet, daß man als reduziertes Phillips-Katalysatorsystem eines gemäß Anspruch 1 oder 2 verwendet.

6. Poly(alk-1-ene) erhältlich durch Polymerisation von Alk-1-enen in Gegenwart eines Katalysatorsystems gemäß Anspruch 1 oder 2.

20

25

30

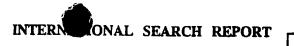
35

40



Internat Application No PCT/EP 96/05070

A. CLASS IPC 6	ification of subject matter C08F10/00 C08F4/24 C08F4/69		
According (to International Patent Classification (IPC) or to both national classif	ication and IPC	
	S SEARCHED		
IPC 6	ocumentation searched (classification system followed by classification COSF		
	zion searched other than mimmum documentation to the extent that a		arched
Electronic d	iata base consulted during the international search (name of data bas	e and, where practical, search terms used)	
C. DOCUM	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		······································
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the re	elevant passages	Relevant to claim No.
x	EP 0 000 751 A (SCHULZE KURT) 21	February	1,2
A	see claim and examples		3-6
A	US 4 547 479 A (JOHNSON MARVIN M 15 October 1985	ET AL)	1-5
х	see claims and column 5, lines 10	0-28	6
Fw	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed in	in annex.
'A' docum consi 'E' earlier filing 'L' docum which citabi 'O' docum other	ment defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance r document but published on or after the international date the international date nent which may throw doubts on priority claim(s) or	The later document published after the interpretation of priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the invention. "X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the document of particular relevance; the cannot be considered to involve an in document is combined with one or ments, such combination being obvious in the art. "&" document member of the same patent	th the application but secory underlying the claimed invention be considered to comment is taken alone claimed invention wentive step when the one other such docu- us to a person skilled
ł	e actual completion of the international search	Date of mailing of the international se	arch report
	26 February 1997 mailing address of the ISA	Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijawijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	Mergoni, M	



internat	Application No
PCT/EP	96/05070

ميطا	rmation on patent family memb	ers Internal PCT/E	P 96/05070
Patent document ted in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
P 0000751 A	21-02-79	DE 2734928 A JP 54026985 A US 4180481 A	22-02-79 28-02-79 25-12-79
S 4547479 A		US 4640964 A	03-02-87
IS 4547479 A	15-10-85	US 4640964 A	03-02-87



nat :: Aktonizeiche

PCT/EP 96/05070

A. KLASS IPK 6	ifizierung des anmeldungsgegenstandes C08F10/00 C08F4/24 C08F4/69		
_		tov	
	sternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kli	emikanon und der ifik	
	RCHIERTE GEBIETE ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikanonssymbo	۱ ماه	
IPK 6	COSF	uc)	
			Callen
	te aber meht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so		
	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenhank (Ni	ame der Datenhank und evu. verwennen	Suchoe grave)
C. ALS W	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	4	Dec. Accessed No.
Katagorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
х	EP 0 000 751 A (SCHULZE KURT) 21.	Februar	1,2
A	siehe Patentanspruch und Beispiel	e	3-6
A	US 4 547 479 A (JOHNSON MARVIN M	ET AL)	1-5
x	15.0ktober 1985 siehe Ansprüche und Spalte 5, Zei		6
			į
	itere Veröffendichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Siehe Anhang Patentiamilie	
"A" Verôf	Mentlickung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzwehen ist	T Spätere Veröffentlichung, die nach der oder dem Priorutindanim veröffentlich Anmeldung nicht kollidiert, sondern n Erfindung zugrundehegenden Prumpi	ur zum Verständnis des der
"L" Veròf	Mendichung, die gemenet ist, einen Prioritättsnapruch zweifelhaft er- nen zu lamen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer	Theone angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bede kann allein aufgrund deser Veröffent erfinderischer Tätigkeit beruhend beto	achtet werden
ander soli o	ren im Recherchenbeneht genannten verollennichung beiegt werden o ider die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (me sführt)	'Y' Veröffentlichung von besonderer Bede kann nicht als auf erfinderischer Tätig	utung die bearspruchte Ernneung keit beruhend betrachtet it einer oder mehreren anderen
'P' Verbi	ffentlichung, die zich auf eine mündliche Offenbarung, Berutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht ffentlichung, die vor dem unternationalen Armeldedatum, aber nach beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachmann '&' Veröffentlichung, die Mitglied derseib	uspensional legament and one
	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedanum des internazionalen Re	cherchenberichts
2	26.Februar 1997	1 11 00. 37	
Name und	Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevolimächtigter Bediensteter	
	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Td. (+31-70) 340-2040, Tz. 31 651 epo nl,	Mergoni, M	
1	Fax (+ 31-70) 340-3016	rier gonn ,	

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

١	Internati	:s Aktenzeichen
ı	PCT/EF	96/05070

Im Recherchenbericht geführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0000751 A	21-02-79	DE 2734928 A JP 54026985 A US 4180481 A	22-02-79 28-02-79 25-12-79
US 4547479 A	15-10-85	US 4640964 A	03-02-87